

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-345010

(43)公開日 平成5年(1993)12月27日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 L 2/16

A 8718-4C

A 0 1 N 25/12

7457-4H

審査請求 未請求 請求項の数7(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-155016

(22)出願日 平成4年(1992)6月15日

(71)出願人 391009187

株式会社白石中央研究所

兵庫県尼崎市元浜町4丁目78番地

(72)発明者 築坂 亮吾

兵庫県宝塚市仁川月見ガ丘15番9号

(72)発明者 伊永 孝

兵庫県西宮市鳴尾町1丁目19-16

(72)発明者 森田 央朗

兵庫県尼崎市大庄北4丁目3番1-725号

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54)【発明の名称】 抗菌性ビード及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 浄水材、空気清浄材、衛生用品等の分野において好適な抗菌性ビードを提供する。

【構成】 有機ポリマの抗菌性金属塩からなるバインダで粉体がビード状に固形化されている抗菌性ビード。

(A) 粉体と有機ポリマの水溶性塩とを配合して粉体スラリを調製する工程及び(B) A工程で調製した粉体スラリを抗菌性金属の水溶性塩の水溶液中に滴下又は噴霧して、粉体スラリ中の有機ポリマの水溶性塩を抗菌性金属塩とする工程によって製造する。

【効果】 環境悪化の恐れがなく、且つ、抗菌性及び抗菌持続性が優れている。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機ポリマの抗菌性金属塩からなるバインダで粉体がビード状に固形化されていることを特徴とする抗菌性ビード。

【請求項2】抗菌性金属が銀、銅及び亜鉛からなる群から選ばれた一種又は二種以上の金属であり、抗菌性金属成分の含有量が0.01～10重量%であることを特徴とする請求項1に記載の抗菌性ビード。

【請求項3】粉体と有機ポリマの抗菌性金属塩からなるバインダ（固分換算）との割合が、重量比で99：0.1～10：90の範囲内であることを特徴とする請求項1又は2に記載の抗菌性ビード。

【請求項4】数平均粒子径が0.1～10mmである請求項1～3のいずれかに記載の抗菌性ビード。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の抗菌性ビードを焼成してなる多孔質抗菌性ビード。

【請求項6】（A）粉体と有機ポリマの水溶性塩とを配合して粉体スラリーを調製する工程及び（B）A工程で調製した粉体スラリーを抗菌性金属の水溶性塩の水溶液中に滴下又は噴霧して、粉体スラリー中の有機ポリマの水溶性塩を抗菌性金属塩とする工程からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の抗菌性ビードの製造方法。

【請求項7】（A）粉体と有機ポリマの水溶性塩とを配合して粉体スラリーを調製する工程（B）A工程で調製した粉体スラリーを抗菌性金属の水溶性塩の水溶液中に滴下又は噴霧して、粉体スラリー中の有機ポリマの水溶性塩を抗菌性金属塩とする工程及び（C）B工程で得られる抗菌性ビードを焼成する工程からなることを特徴とする請求項5に記載の多孔質抗菌性ビードの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、抗菌性ビードとその製造方法に関するものである。更に詳しくは、浄水材、空気清浄器の清浄材、衛生用品等の分野において好適な抗菌性と抗菌持続性とを発揮する抗菌性ビードとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、銀イオン、銅イオン及び亜鉛イオン等の金属イオンが抗菌性を有することが知られている。そして、金属イオンの抗菌性を有効に活用するための抗菌剤として、これらの金属イオンを活性炭粉末に担持させた抗菌性活性炭（特開昭49-61950号公報）、ゼオライト粉末に担持させた抗菌性ゼオライト（特開昭59-133235号公報）等の無機系抗菌剤が知られている。また、バインダを使用して粉末状の抗菌性ゼオライトを所定の形状に成形した成形体抗菌剤（特開昭60-181002号公報）も知られている。

【0003】これら公知の抗菌剤における金属イオンの抗菌作用の機構については、未だ十分に解明されている

2

とは言えない。ただし、銀イオンについては、銀イオンによって生成するスーパーオキシドアニオンが抗菌性に関与するか、または、抗菌剤から溶出する微量の銀イオンが菌体内の酵素のSH基に作用し、エネルギー代謝を阻害して死滅させるのではないかと考えられている。いずれにしても、前記のような抗菌剤の抗菌作用は、その表面或いは表面の近傍で発揮されることになる。

【0004】ところで、抗菌性活性炭の場合、金属イオンの吸着量即ち担持可能量に限界がある。そのため、活性炭に多量の抗菌性金属イオンを担持させると、水に接触させたときに、多量の金属イオンが水相へ溶出して、保安環境上の許容量を越えてしまう恐れがあるという問題がある。

【0005】また、抗菌性ゼオライトを始めとする無機系抗菌剤は、一般に、粉末状をしており、そのままの形態で浄水材や空気清浄材として使用すると、浄水器や空気清浄器のフィルタの目から水中や空气中に漏れて流出したり、粉塵となって飛散したりして、かえって環境を悪化させる恐れがあるため、バインダを使用して成形するか又は繊維状のフィルタ等に接着するかして使用する必要がある。しかし、この場合、バインダが粉末状の無機系抗菌剤の表面を覆うことになるため、抗菌作用が阻害され、特に、成形体内部に存在する無機系抗菌剤は殆ど抗菌作用を発揮しないという問題がある。

【0006】そこで、成形体抗菌剤において無機系抗菌剤を、成形体表面付近に存在させるため、種々の解決策が試みられている。例えば、塗料、ゴム、プラスチック、紙等の媒体（バインダ）に無機系抗菌剤を配合する場合、次のような工夫がなされている。すなわち、

（1）無機系抗菌剤の配合量を増やすことにより表面付近に存在するものの量を増やす、（2）無機系抗菌剤を多量に配合したフィルムを調製して、成形体表面の抗菌作用を付与したい部分にラミネートする、（3）成形体抗菌剤の表面を研磨して、成形体内部に存在する無機系抗菌剤を表面に露出させる等の試みがなされている。しかし、いずれの方法も、実用化を考えた場合、特に抗菌効果の点から十分とは言えなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、環境悪化の恐れがなく且つ優れた抗菌能を有する抗菌剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような課題を解決するため鋭意研究した結果、（1）特定の有機ポリマの抗菌性金属塩が、優れた抗菌能を有すること、（2）この有機ポリマの抗菌性金属塩をバインダとして使用し、粉体を骨格としてビード状に成形すれば、ビードの表面近傍に抗菌性成分を集中して存在させることができること、（3）有機ポリマの水溶性塩をバインダとして使用して骨格となる粉体を形成した後、抗

菌性金属の水溶性塩の水溶液に接触させることにより、前記バインダを水不溶性の有機ポリマの抗菌性金属塩とすることができることを見出して本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、有機ポリマの抗菌性金属塩からなるバインダで粉体がビード状に固化化されていることを特徴とする抗菌性ビードである。また、

(A) 粉体と有機ポリマの水溶性塩とを配合して粉体スラリーを調製する工程及び(B) A工程で調製した粉体スラリーを抗菌性金属の水溶性塩の水溶液中に滴下又は噴霧して、粉体スラリー中の有機ポリマの水溶性塩を抗菌性金属塩とする工程からなることを特徴とする抗菌性ビードの製造方法である。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明の抗菌性ビードは、骨格となる粉体がバインダによってビード状に固化化されたものである。そして、本発明において使用するバインダは、有機ポリマの抗菌性金属塩からなり、この有機ポリマの抗菌性金属塩は、実質的に水不溶性である。このような有機ポリマの金属塩としては、アルギン酸塩、カルボキシメチルセルロース塩、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩等を挙げることができる。これらは、単独で使用してもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。

【0012】また、本発明でいう抗菌性金属は、そのイオンが抗菌性を有する金属であり、具体的には、銀、銅及び亜鉛を挙げることができる。本発明の抗菌性ビードにおいては、抗菌性金属は、単独であってもよいし、二種以上の混合物であってもよい。なお、バインダの構成成分として有機ポリマの抗菌作用がない金属の塩であっても、水不溶性のものを併用してもよい。

【0013】このような有機ポリマの抗菌性金属塩は、有機ポリマの水溶性塩を、抗菌性金属の水溶性塩の水溶液に、接触させることにより生成させることができる。抗菌性金属の水溶性塩としては、硫酸銀、硝酸銀、塩化銅、臭化銅、硫酸銅、フッ化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛等を挙げることができる。また、多くの場合、有機ポリマは酸又はアルカリ金属塩の状態では水溶性である。

【0014】本発明の抗菌性ビードにおいて骨格となる粉体については、特に限定はなく、各種無機粉体及び有機粉体から、抗菌性ビードの用途に合わせて適宜選択することができる。従って、顔料、充填剤等と呼ばれて、各種の分野で使用されている粉体を使用してもよい。

【0015】このような無機粉体としては、例えば、Ca/P (モル比) = 1.0 ~ 2.0 のリン酸カルシウム系化合物；シリカゲル、シリカ及びアルミナ等の酸化ケイ素若しくは酸化アルミ並びに窯業用粘土粉体等のセラミックス粉体；タルク、マイカ、カオリンクレー、焼成クレー、ベントナイト、パイロフィライト、アタパルジャ

イト、ネフェリンサイアナイト、珪藻土、ゼオライト、セリサイト、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム及びガラス粉等の鉱物系粉体若しくは珪酸塩系粉体；各種のガラスファイバーや、炭酸カルシウム、カルシウム・マグネシウム炭酸塩及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩；水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウム等の水酸化物；硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム及び硫酸バリウム等の硫酸塩若しくは亜硫酸塩；酸化鉄、酸化チタン及び酸化亜鉛等の酸化物；シラスパルーン及びフライアッシュパルーン等の無機質パルーン；グラファイト及び活性炭等の炭素系粉体等を挙げることができる。

【0016】また、有機粉体としては、例えば、スピンドリフト（商品名、デュラックスオーストラリア社製）、スチレンビーズ及びポリエステルビーズ等のプラスチックピグメント、吸水性樹脂粉末、樹脂ファイバー、コルク粉並びに木粉等を挙げることができる。

【0017】そして、本発明の抗菌性ビードにおいては、これらの粉体を単独で使用してもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。また、これらの粉体に無機系及び／又は有機系の着色剤、分散剤、増粘剤等を配合して使用してもよい。

【0018】本発明の抗菌性ビードにおいて、骨格となる粉体とバインダの固形分との配合割合については、特に限定するものではないが、両者の重量比が99:9:0.1 ~ 10:90の範囲内にあるのが好ましく、更に好ましくは99:1 ~ 20:80の範囲内にあるのがよい。バインダの固形分の配合割合が少なすぎるものについては、抗菌性ビードの強度が小さく、小さな力でビードの形態が崩れてしまう恐れがある。逆に、バインダの固形分の配合割合が多すぎるもの即ち骨格となる粉体の配合割合が少なすぎるものについては、製造する際に、水中から回収したビードを乾燥する工程での乾燥収縮が大きく、また、乾燥に長時間を要する場合があるため製造が困難である。

【0019】本発明の抗菌性ビードの抗菌性成分の含有量については、特に限定するものではないが、抗菌性金属に換算して0.01 ~ 10重量%の範囲内にあるのが好ましく、更に好ましくは0.1 ~ 8重量%の範囲内にあるのがよい。抗菌性成分の含有量が小さすぎるとビードの抗菌作用が乏しくなり、抗菌効果にバラツキが生じる場合がある。逆に、抗菌性成分の含有量を必要以上に大きくしても、高い抗菌作用を発揮するビード表面近傍に存在する抗菌性成分の量を増やすことはあまり期待できず、いたずらにコストを高くするだけになる場合がある。

【0020】なお、本発明の抗菌性ビードにおいては、バインダ中に抗菌性金属のその他の塩や、酸化物等を存在させることができる。この場合、これらの抗菌性金属成分は抗菌性成分として作用することになる。従って、抗菌性成分の含有量を決める場合、これらの抗菌性金属

成分も抗菌性成分として取扱う必要がある。また、特に限定するものではないが、本発明の抗菌性ビードの内、数平均粒径が0.1～10mmものは、汎用性が高く、各種の用途に適用できるので、特に有用である。

【0021】次に、本発明の抗菌性ビードの製造方法について説明する。

【0022】まず、ビードの骨格となる粉体と、バインダの原料となる有機ポリマの水溶性塩とを配合して粉体スラリを調製する(A工程)。その一方で、抗菌性金属の水溶性塩の水溶液を用意しておき、その水溶液中に、A工程で調製した粉体スラリを滴下又は噴霧する(B工程)。このB工程では、粉体スラリを形成している有機ポリマの水溶性塩が、水に溶解している抗菌性金属塩と反応して、水不溶性の抗菌性金属塩になって固化化する。そして、粉体スラリは、滴下又は噴霧された大きさに相当する大きさの固化した抗菌性ビードとなる。なお、B工程において、まず、粉体スラリを、有機ポリマとの塩が水不溶性で抗菌性がない金属の水溶性塩の水溶液に滴下又は噴霧し、粉体スラリ中の有機ポリマの水溶性塩を不溶性塩として、固化したビードを回収し、次に、回収したビードを抗菌性金属の水溶性塩の水溶液に含浸させて、陽イオン交換させることによって、抗菌性ビードとすることもできる。

【0023】さらに、B工程で得られた抗菌性ビードを焼成すると、有機ポリマの部分のみが消失し、多孔質の抗菌性ビードとなる。このものは、表面積が大きく、その表面に抗菌性金属成分が付着した状態になっているため、優れた抗菌能を有する。また、焼成前の抗菌性ビードよりも破壊強度が高いので、多様な用途に適用できる。ただし、骨格となる粉体として可燃性の粉体を使用している場合、抗菌性ビードを焼成する際にビードの形態が崩れることになるので、この多孔質ビードについては、耐熱性のよい粉体、具体的には各種の無機粉体を骨格として使用するのがよい。

【0024】なお、本発明の抗菌性ビードの製造方法において、原料として使用する粉体、有機ポリマの水溶性塩、抗菌性金属の水溶性塩等については、抗菌性ビードの用途に応じて適宜選択することができる。

【0025】

表1

有機ポリマの抗菌性金属塩 種 類	添 加 量	抗 菌 能
無添加	—	な し
アルギン酸銀	0.8mg	良 好
アルギン酸銅	2.0mg	良 好
アルギン酸亜鉛	2.0mg	良 好
アルギン酸カルシウム	2.9mg	な し
市販品(銀成分:2.5%) 〔銀を担持したゼオライトの成成品〕	12.0mg	不 良

*【作用】本発明の抗菌性ビードの製造方法においては、有機ポリマの水溶性塩を含む粉体スラリを、抗菌性金属の水溶性塩の水溶液に滴下又は噴霧する際に、水相中の抗菌性金属イオンが、粉体スラリの液滴の表面から浸透し、バインダ中の有機ポリマ成分と反応して水不溶性の有機ポリマの抗菌性金属塩となる。従って、ビードの表面及びその近傍に優れた抗菌能を有する有機ポリマの抗菌性金属塩の層を形成させることができる。そして、得られた抗菌性ビードは、効率よく抗菌作用を発揮し、また、長期間にわたって抗菌作用を発揮することができる。その結果、高価な抗菌性金属を節約することにもなる。

【0026】

【発明の効果】本発明の抗菌性ビードは、ビード状であるので、環境悪化の恐れがなく、且つ、骨格を形成する粉体の表面を覆っているバインダが抗菌能を有するので、抗菌効果が優れている。また、本発明の製造方法によれば、抗菌効果が特に優れた抗菌性ビードを容易に製造することができる。そして、粉体スラリを滴下又は噴霧する際の液滴の大きさや形状を調節するという簡単な操作でビードの大きさや形状を制御することもできる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、本発明は、以下に示す実施例により制限されるものではない。

【0028】抗菌性試験1

本発明において、バインダ成分として使用する有機ポリマの抗菌性金属塩の抗菌能について調査する目的で、以下のような試験を行った。

【0029】すなわち、SCDL寒天培地10ml中に、一般細菌を添加して、更に各種有機ポリマの抗菌性金属塩を寒天培地中の金属成分濃度が30ppmとなる量添加し、30℃で5日間放置した後に、細菌の繁殖状況を観察した。

【0030】結果を表1に示す。なお、比較のため、市販の無機系抗菌剤2種類についても同様な試験を行った。

【0031】

7

銀微粒子

抗菌性ビードの製造

実施例1

500mlのポリビーカー中に、骨格となる粉体として炭酸カルシウム（白石工業株式会社製、商品名：シルーW）100g、バインダ原料である有機ポリマの水溶性塩としてアルギン酸ナトリウム2g及び水道水198gを注入し、卓上攪拌機（商品名：ディスパ）を使用して十分に攪拌・混合して分散させて粉体スラリーを調製した。

【0032】別途、500mlのガラスビーカー中で、抗菌性金属原料として硝酸銀（和光純薬工業社製、特級試薬、純度99.8%）を使用して0.1モル濃度の硝酸銀水溶液200ml（バインダ不溶化浴）を調製した。

【0033】次に、ローラポンプを使用して前記粉体スラリーをバインダ不溶化浴中に直径2mmのオリフィスから滴下した。粉体スラリーの滴下が終了してから10～15分後に、固化してビーカーの底に沈殿した粉体スラリーのビード状物を濾過して回収した。十分に水洗して脱水した後、温度105℃の雰囲気下で4時間放置して乾燥させたところ直径約5mmの抗菌性ビード97gが得られた。原子吸光分光分析によって、この抗菌性ビードの銀成分含有量を測定したところ0.52重量%であった。

【0034】実施例2

500mlのポリビーカー中に、骨格となる粉体としてCa/P（モル比）が1.67の水酸アパタイト（白石中央研究所製、商品名：メカールP）100g、バインダ原料である有機ポリマの水溶性塩としてアルギン酸ナトリウム2g及び水道水298gを注入し、卓上攪拌機（商品名：ディスパ）を使用して十分に攪拌・混合して分散させて粉体スラリーを調製した。

【0035】別途、500mlのガラスビーカー中で、抗菌性金属原料として硫酸銅5水和物（和光純薬工業社製、一級試薬、純度99%）を使用して0.1モル濃度の硫酸銅水溶液200ml（バインダ不溶化浴）を調製した。

【0036】次に、ローラポンプを使用して前記粉体スラリーをバインダ不溶化浴中に直径2mmのオリフィスから滴下した。粉体スラリーの滴下が終了してから25～30分後に、固化してビーカーの底に沈殿した粉体スラリーのビード状物を濾過して回収した。十分に水洗して脱水した後、温度105℃の雰囲気下で4時間放置して乾燥させた。さらに、得られた抗菌性ビードを温度1200℃の電気炉内で4時間焼成したところ直径約4mmの多孔質抗菌性ビード97gが得られた。原子吸光分光分析によって、この多孔質抗菌性ビードの銅成分含有量を測定したところ0.27重量%であった。

【0037】実施例3

500mlのポリビーカー中に、骨格となる粉体としてネ*50

8

0.3mg ほとんどなし

*フェリンサイアナイト（インダスミン社（カナダ）製、商品名：ミネックス#10）100g、バインダ原料である有機ポリマの水溶性塩としてアルギン酸ナトリウム8g及び水道水298gを注入し、卓上攪拌機（商品名：ディスパ）を使用して十分に攪拌・混合して分散させて粉体スラリーを調製した。

【0038】別途、500mlのガラスビーカー中で、抗菌性金属原料として硫酸亜鉛7水和物（和光純薬工業社製、試薬一級、純度99%）を使用して0.1モル濃度の硫酸亜鉛水溶液200ml（バインダ不溶化浴）を調製した。

【0039】次に、ローラポンプを使用して前記粉体スラリーをバインダ不溶化浴中に直径2mmのオリフィスから滴下した。粉体スラリーの滴下が終了してから50～60分後に、固化してビーカーの底に沈殿した粉体スラリーのビード状物を濾過して回収した。十分に水洗して脱水した後、温度105℃の雰囲気下で4時間放置して乾燥させたところ直径約5mmの抗菌性ビード97gが得られた。原子吸光分光分析によって、この抗菌性ビードの亜鉛成分含有量を測定したところ1.13重量%であった。

【0040】実施例4

500mlのポリビーカー中に、骨格となる粉体としてCa/P（モル比）が1.67の水酸アパタイト（白石中央研究所製、商品名：メカールP）3g、バインダ原料である有機ポリマの水溶性塩としてアルギン酸ナトリウム14g及び水道水386gを注入し、卓上攪拌機（商品名：ディスパ）を使用して十分に攪拌・混合して分散させて粉体スラリーを調製した。

【0041】別途、1000mlのガラスビーカー中で、抗菌性金属原料として硫酸亜鉛7水和物（和光純薬工業社製、試薬一級、純度99%）を使用して0.1モル濃度の硫酸亜鉛水溶液800ml（バインダ不溶化浴）を調製した。

【0042】次に、ローラポンプを使用して前記粉体スラリーをバインダ不溶化浴中に直径2mmのオリフィスから滴下した。粉体スラリーの滴下が終了してから25～30分後に、固化してビーカーの底に沈殿した粉体スラリーのビード状物を濾過して回収した。十分に水洗して脱水した後、温度105℃の雰囲気下で4時間放置して乾燥させたところ直径約2mmの抗菌性ビード16.5gが得られた。原子吸光分光分析によって、この抗菌性ビードの亜鉛成分含有量を測定したところ9.9重量%であった。

【0043】実施例5

500mlのポリビーカー中に、骨格となる粉体として平均粒径が10μmのプラスチックピグメント（デュラックス オーストラリア社製、商品名：スピンドリフト）乾燥粉末100g、バインダ原料である有機ポリマの水

溶性塩としてアルギン酸ナトリウム6g及び水道水294gを注入し、卓上攪拌機（商品名：ディスパ）を使用して十分に攪拌・混合して分散させて粉体スラリーを調製した。

【0044】別途、500mlのガラスビーカー中で、抗菌性金属原料として硝酸銀（和光純薬工業社製、特級試薬、純度99.8%）と硫酸亜鉛7水和物（和光純薬工業社製、試薬一級、純度99%）とを使用して0.1モル濃度の硝酸銀水溶液200mlと0.1モル濃度の硫酸亜鉛水溶液200mlとの混合溶液（バインダ不溶化浴）を調製した。

【0045】次に、ローラポンプを使用して前記粉体スラリーをバインダ不溶化浴中に直径2mmのオリフィスから滴下した。粉体スラリーの滴下が終了してから10～15分後に、固化してビーカーの底に沈殿した粉体スラリーのビード状物を濾過して回収した。十分に水洗して脱水した後、温度105℃の雰囲気下で4時間放置して乾燥させたところ直径約5mmの抗菌性ビード97gが得られた。原子吸光分光分析によって、この抗菌性ビードの銀成分含有量及び亜鉛成分含有量を測定したところ銀成分含有量は0.52重量%、亜鉛成分含有量は0.38重量%であった。

【0046】比較例1

500mlのポリビーカー中に、骨格となる粉体として炭酸カルシウム（白石工業株式会社製、商品名：シルーW）80g、バインダ原料である有機ポリマの水溶性塩としてアルギン酸ナトリウム2g、抗菌性成分原料として市販の無機系抗菌剤である銀成分を担持したゼオライト（品川燃料株式会社製、商品名：ゼオックスADWM、銀成分含有量2.5重量%）20g及び水道水198gを注入し、卓上攪拌機（商品名：ディスパ）を使用して十分に攪拌・混合して分散させて粉体スラリーを調製した。

【0047】別途、500mlのガラスビーカー中で、抗菌性がない金属の塩である塩化カルシウム（和光純薬工業社製、試薬特級）を使用して0.1モル濃度の塩化カルシウム水溶液200ml（バインダ不溶化浴）を調製した。

【0048】次に、ローラポンプを使用して前記粉体スラリーをバインダ不溶化浴中に直径2mmのオリフィスから滴下した。粉体スラリーの滴下が終了してから10～15分後に、固化してビーカーの底に沈殿した粉体スラリーのビード状物を濾過して回収した。十分に水洗して脱水した後、温度105℃の雰囲気下で4時間放置して乾燥させたところ直径約5mmのビード96gが得られた。原子吸光分光分析によって、このビードの銀成分含有量を測定したところ0.50重量%であった。

【0049】比較例2

500mlのポリビーカー中に、骨格となる粉体として炭酸カルシウム（白石工業株式会社製、商品名：シルー

W）100g、バインダ原料である有機ポリマの水溶性塩としてアルギン酸ナトリウム2g、抗菌性成分原料として0.1N硝酸銀水溶液50mlと0.2N塩化ナトリウム水溶液50mlとを混合して塩化銀を沈殿させた液（塩化銀含有量0.7g）の全量及び水道水198gを注入し、卓上攪拌機（商品名：ディスパ）を使用して十分に攪拌・混合して分散させて粉体スラリーを調製した。

【0050】別途、500mlのガラスビーカー中で、抗菌性がない金属の塩である塩化カルシウム（和光純薬工業社製、試薬特級）を使用して0.1モル濃度の塩化カルシウム水溶液200ml（バインダ不溶化浴）を調製した。

【0051】次に、ローラポンプを使用して前記粉体スラリーをバインダ不溶化浴中に直径2mmのオリフィスから滴下した。粉体スラリーの滴下が終了してから10～15分後に、固化してビーカーの底に沈殿した粉体スラリーのビード状物を濾過して回収した。十分に水洗して脱水した後、温度105℃の雰囲気下で4時間放置して乾燥させたところ直径約5mmのビード97gが得られた。原子吸光分光分析によって、このビードの銀成分含有量を測定したところ0.51重量%であった。

【0052】比較例3

500mlのポリビーカー中に、骨格となる粉体として炭酸カルシウム（白石工業株式会社製、商品名：シルバーW）100g、バインダ原料である有機ポリマの水溶性塩としてアルギン酸ナトリウム2g、抗菌性成分原料として0.1N硝酸銀水溶液50mlと2N水酸化ナトリウム水溶液10mlとを混合して水和酸化銀を沈殿させた液（酸化銀（I）含有量0.54g）の全量及び水道水198gを注入し、卓上攪拌機（商品名：ディスパ）を使用して十分に攪拌・混合して分散させて粉体スラリーを調製した。

【0053】別途、500mlのガラスビーカー中で、抗菌性がない金属の塩である塩化カルシウム（和光純薬工業社製、試薬特級）を使用して0.1モル濃度の塩化カルシウム水溶液200ml（バインダ不溶化浴）を調製した。

【0054】次に、ローラポンプを使用して前記粉体スラリーをバインダ不溶化浴中に直径2mmのオリフィスから滴下した。粉体スラリーの滴下が終了してから10～15分後に、固化してビーカーの底に沈殿した粉体スラリーのビード状物を濾過して回収した。十分に水洗して脱水した後、温度105℃の雰囲気下で4時間放置して乾燥させたところ直径約5mmのビード97gが得られた。原子吸光分光分析によって、このビードの銀成分含有量を測定したところ0.51重量%であった。

【0055】比較例4

500mlのポリビーカー中に、骨格となる粉体として炭酸カルシウム（白石工業株式会社製、商品名：シルー

11

W) 100g、バインダ原料である有機ポリマの水溶性塩としてアルギン酸ナトリウム2g、抗菌性成分原料として市販の銀微粉末(和光純薬工業社製、試薬)0.5g及び水道水198gを注入し、卓上攪拌機(商品名: ディスバ)を使用して十分に攪拌・混合して分散させて粉体スラリーを調製した。

【0056】別途、500mlのガラスビーカー中で、抗菌性がない金属の塩である塩化カルシウム(和光純薬工業社製、試薬特級)を使用して0.1モル濃度の塩化カルシウム水溶液200ml(バインダ不溶化浴)を調製した。

【0057】次に、ローラポンプを使用して前記粉体スラリーをバインダ不溶化浴中に直径2mmのオリフィスから滴下した。粉体スラリーの滴下が終了してから10~15分後に、固化してビーカーの底に沈殿した粉体スラリーのビード状物を濾過して回収した。十分に水洗して脱水した後、温度105℃の雰囲気下で4時間放置して乾燥させたところ直径約5mmのビード97gが得られた。*

表2

	試料	結果
	抗菌性金属成分： 含有量（重量％）	
実施例 1	Ag：0.52	ビードから6mmの辺りまでは生菌の発生が認められず、生菌の発育阻止帯が形成されていた。
【0062】		
実施例 2	Cu：0.27	ビードから7mmの辺りまでは生菌の発生が認められず、生菌の発育阻止帯が形成されていた。
【0063】		
実施例 3	Zn：1.13	ビードから10mmの辺りまでは生菌の発生が認められず、生菌の発育阻止帯が形成されていた。
実施例 4	Zn：9.90	ビードから13mmの辺りまでは生菌の発生が認められず、生菌の発育阻止帯が形成されていた。
実施例 5	Ag：0.52 Zn：0.38	ビードから10mmの辺りまでは生菌の発生が認められず、生菌の発育阻止帯が形成されていた。
比較例 1	Ag：0.50	ビードの表面を除く培地のほぼ全面に生菌の集落が発生していた。
【0064】		
比較例 2	Ag：0.51	ビードの表面を除く培地のほぼ全面に生菌の集落が発生していた。
【0065】		40
比較例 3	Ag：0.51	ビードの表面を除く培地のほぼ全面に生菌の集落が発生していた。
【0066】		
比較例 4	Ag：0.50	培地のほぼ全面に生菌の集落が発生していた。
【0067】		
	抗菌性ビードなし	培地のほぼ全面に生菌の集落が発生していた。

12

* 原子吸光分光分析によって、このビードの銀成分含有量を測定したところ0.50重量%であった。

【0058】抗菌性試験2

実施例1~5及び比較例1~4で製造したそれぞれのビードを試料として下記の試験方法に従って抗菌性を評価した。評価試験の結果を表2に示す。

【0059】表2に示した結果より、本発明の抗菌性ビードが優れた抗菌能を有することが判る。

【0060】〔試験方法〕試料をシャーレの底の中心に直径約20mmの円形に配置し、その周囲からビードがほぼ完全に浸るように、一般細菌を添加したSCDLP寒天培地10mlを注入してシャーレにフタをした。培地が固まってから5分間シャーレのフタを開けたまま放置して、室内の一般細菌を落下させた。次いで、シャーレにフタをして裏返した状態で温度30℃の条件で5日間培養して生菌の発生状態を観察した。

【0061】